

Список использованных источников

1. Определение поля температур в рабочих валках холодной прокатки при скоростном нагреве в камерной печи / М.Д. Казяев, Ю.А. Самойлович, Д.М. Казяев, А.М. Вохмяков, Д.И. Спитченко // Известия вузов. Черная металлургия. Т. 60, № 8. 2017. – С. 616–621.
2. Нагревательные и термические печи Стальпроекта / В.Л. Гусовский, А.Е. Лившиц, А.Б. Усачев. – М.: 2015. – 284 с.
3. Методика и результаты исследования сложного внешнего теплообмена в вертикальной камерной печи для термообработки длинномерных изделий / М.Д. Казяев, А.М. Вохмяков, Е.В. Киселев, Д.И. Спитченко // Известия вузов. Черная металлургия. Т. 58. № 9. 2015. – С. 667–671.
4. Камерная печь с разделяющимся рабочим пространством / А.М. Вохмяков, М.Д. Казяев, Е.В. Киселев // Теория и практика тепловых процессов в металлургии: сборник докладов международной научно-практической конференции. – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – С. 176–182.
5. Основные направления ресурсо-энергосбережения в черной металлургии / Г.М. Дружинин, Л.А. Зайнуллин, М.Д. Казяев, Н.А. Спирин, Ю.Г. Ярошенко, М.В. Губинский // Сборник трудов международной научно-практической конференции, посвященной 150-летию со дня рождения В.Е. Грум-Гржимайло. – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – С. 205–213.
6. Современные направления энергосбережения в нагревательных печах / М.Д. Казяев, Д.М. Казяев, А.М. Вохмяков // Новые направления в области теплотехнического строительства: IV международный конгресс. – М.: 2015. – С. 40–60.
7. Исследование тепловой работы проходной печи для нагрева медных слэбов, оснащенной рекуперативными горелками / А.М. Вохмяков, М.Д. Казяев, Б.Н. Арсеев, Д.М. Казяев, А.Ф. Спиглазов // Труды международной научно-практической конференции. «Творческое наследие Б.И. Китаева». – Екатеринбург: УрФУ, 2009. – С. 337–340.
8. Исследование тепловой работы камерных вертикальных термических печей с различными системами отопления и конструкциями футеровок. М.Д. Казяев, А.М. Вохмяков, Е.В. Киселев, Д.И. Спитченко, Д.М. Казяев, А.О. Еремин // Творческое наследие В.Е. Грум-Гржимайло: сборник докладов международной научно-практической конференции. В 2 ч. Часть 1 (26–29 марта 2014 г.). – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – С. 246–259.
9. Теплотехнические расчеты металлургических печей / Под ред. А.С. Телегина. – М.: Металлургия. 1982. – 358 с.

УДК 669.1.022; 622.7:669.1

В. Г. Карелин¹, Л. А. Зайнуллин^{1,2}, А. Ю. Епишин¹

¹ ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники ВНИИМТ», г. Екатеринбург, Россия;

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ЛИСАКОВСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА

Аннотация

Проведены исследования разложения гидратного фосфорсодержащего компонента в лисаковском железорудном концентрате с целью определения кинетики процесса. Удаление фосфора из железорудного концентрата на стадии подготовки к металлургическому переделу возможно после высокотемпературного окислительного обжига материала и последующего сернокислотного выщелачивания. Из исходного концентрата гидрометаллургическим способом фосфор не выщелачивается. Необходимо при помощи

высокой температуры разрушить химическую связь и перевести фосфор в свободный оксид. От полноты разложения гидратного фосфорсодержащего компонента при обжиге зависит качество последующей сернокислотной обработки обожженного продукта. Выделение высокотемпературной гидратной влаги из лисаковского концентрата происходит ступенчато. С ростом температуры прокаливания скорость высокотемпературной дегидратации уменьшается, что объясняется замедлением диффузии водяных паров при дегидратации через слой материала, который уплотняется при увеличении температуры.

Ключевые слова: руда, концентрат, обжиг, кислота, выщелачивание, фосфор, компонент, гидратная влага, кинетика, разложение, температура.

Abstract

Studies for decompounding a hydrated phosphorous-containing component in Lisakovsk iron ore concentrate were undertaken to determine kinetics of the process. Removal of phosphorus from the iron ore concentrate during preparation for metallurgical processing is possible after high-temperature oxidizing roasting of the material and subsequent sulphuric acid leaching. Phosphorus is not leached from the original concentrate in a hydrometallurgical way. Using a high temperature, it is necessary to break the chemical bond and transfer phosphorous to a free oxide. Complete decompounding of the hydrated phosphorous-containing component at roasting affects the quality of subsequent sulphuric acid treatment of the roasted product. High-temperature hydrate moisture is exuded from Lisakovsk concentrate step-by-step. The rate of high-temperature dehydration decreases with the rise of the calcination temperature, which is explained by slow water vapour diffusion through the layer of material that becomes packed at the temperature rise.

Key words: ore, concentrate, roasting, acid, leaching, phosphorus, component, hydrate moisture, kinetics, decompounding, temperature.

Лисаковский железорудный концентрат представлен бурым железняком [1, 2] и имеет повышенное содержание фосфора (до 0,8–0,9 %), что сдерживает масштаб производства концентрата, в котором содержатся также гидраты (до 12 %), имеющие различную природу. Основная доля гидратов связана с оксидом железа, а меньшая (около 1,0–1,5 %) с фосфорсодержащим компонентом. Гидраты железа разлагаются с выделением гидратной влаги при относительно пониженной температуре 320–350 °С. Гидраты фосфорсодержащего компонента разлагаются при температуре 800 °С и выше [3–5].

Выполнены многочисленные исследования по изучению проблемы обесфосфоривания лисаковских руд [6–11]. Для удаления фосфора из лисаковского концентрата перед металлургическим переделом разработана технология, в основе которой лежит высокотемпературный окислительный обжиг материала с последующим выщелачиванием фосфора водным раствором слабой серной кислоты [12–14]. Из исходного концентрата фосфор не переходит в раствор, так как находится в связанном состоянии. В процессе окислительного обжига фосфорсодержащий компонент разлагается (дегидратируется), в результате чего фосфор в виде оксида становится свободным и может быть переведен в раствор, например, слабой (5 %) серной кислоты [3–5].

Вопросы, связанные с низкотемпературной дегидратацией лисаковского концентрата, рассмотрены ранее [15, 16]. Ниже представлены результаты экспериментального исследования кинетики высокотемпературной дегидратации лисаковского гравитационно-магнитного концентрата. Исследование проведено термометрическим методом [17–19] на приборе NETZSCH STA 449 C Jupiter, на котором одновременно при изменяющейся температуре автоматически определяются изменение массы (термогравиметрия) и калориметрические эффекты (дифференциальная сканирующая калориметрия) в образце. Встроенные электромагнитные компенсационные микровесы с верхней загрузкой измеряют массу образца в граммах с точностью до четвертого знака после запятой. Вакуум-плотная конструкция камеры с образцом обеспечивает измерения в заданной газовой атмосфере. Электрическая печь прибора позволяет проводить измерения при температурах от 20 до 1650 °С.

В качестве образца использовали частицы лисаковского гравитационно-магнитного концентрата крупностью до 3 мм и массой около 5 г, имеющих округлую форму. Нагрев пробы производили по следующему режиму: от комнатной температуры до 700 °С со скоростью 50 °С/мин, далее следовала выдержка до постоянного веса, после чего с такой же скоростью увеличивали температуру до 800 °С с выдержкой 30 минут и затем ступенчато через 50 °С до температуры 1000 °С с выдержками по 30 минут на каждой температурной ступени.

Уменьшение массы образца на каждой температурной ступени связано с удалением высокотемпературной гидратной влаги, содержащейся в фосфорсодержащем компоненте концентрата. В специальном опыте пары, выделяющиеся при высокой температуре, были уловлены силикагелем, что атрибутирует их как воду. Скорость изменения массы пробы характеризует кинетику разложения этого гидратированного фосфорсодержащего компонента. Длительность выдержки 30 минут на каждой температурной ступени была достаточной для стабилизации изменения массы образца, то есть завершения процесса высокотемпературной дегидратации при данной температуре. Внешняя и низкотемпературная гидратная влага удалялись в ходе нагрева пробы до 700 °С.

На рисунке 1 представлены изменения массы образца во времени на всех температурных ступенях. Как видно из этого рисунка выделение высокотемпературной гидратной влаги из лисаковского концентрата происходит ступенчато: при каждой температуре выделяется определенная доля гидратной влаги. Если за 100 % принять суммарную массу высокотемпературной гидратной влаги, выделившейся в диапазоне температур 800–1000 °С, то доля такой гидратной влаги, удаленной при разных температурах, составляет, %: 54,5 – при 800 °С, 24,4 – при 850 °С, 12,2 при 900 °С, 5,6 – при 950 °С и 3,3 – при 1000 °С (см. таблицу 1). На каждой температурной ступени калориметрическая система прибора зафиксировала эндотермические эффекты, совпадающие с выделением высокотемпературной гидратной влаги. Как видно из представленных данных более половины от общей высокотемпературной гидратной влаги выделяется при 800 °С. С увеличением температуры доля выделившейся гидратной влаги на каждой температурной ступени резко уменьшается и при 1000 °С составляет всего 3,3 %. Если полученные данные проэкстраполировать в область температур выше 1000 °С, то последняя порция высокотемпературной гидратной влаги будет удалена при 1050 – 1100 °С. Однако, в этой области температур уже начинает проявляться процесс спекания лисаковского концентрата, что не позволяет проводить прямые измерения при таких повышенных температурах.

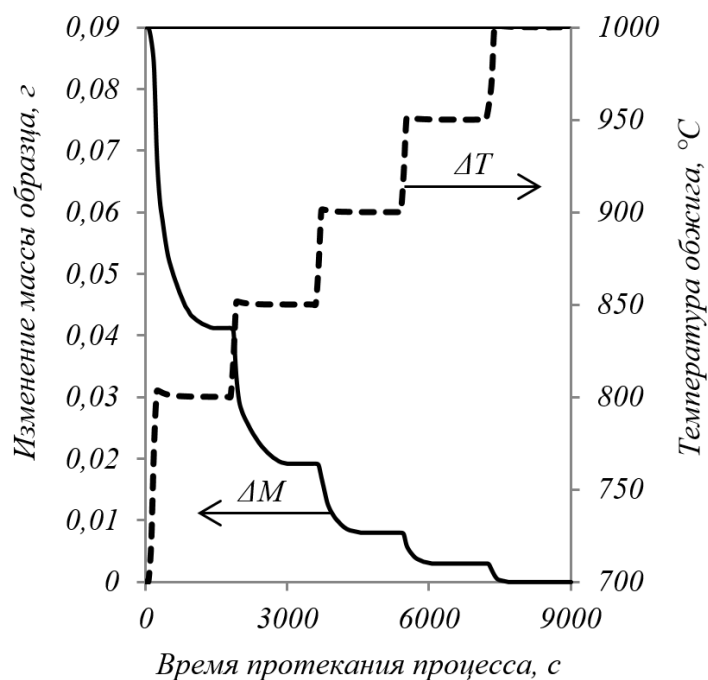


Рис. 1. Зависимость изменения массы образца во времени в заданном температурном режиме

Таблица 1

Результаты исследования кинетики высокотемпературной дегидратации
лисаковского железорудного концентрата

Температура обжига концентрата, °С	800	850	900	950	1000
Доля выделившейся высокотемпературной гидратной влаги, %	54,5	24,4	12,2	5,6	3,3
Максимальная скорость высокотемпературной дегидратации, г/с · 10 ⁻⁵	5,8	4,8	3,3	1,5	1,0
Длительность высокотемпературной дегидратации, с	1250	1110	910	670	420

На рисунке 2 представлены кривые скорости высокотемпературной дегидратации лисаковского концентрата при различных температурах и их изменение во времени. С увеличением температуры величина максимальной скорости процесса уменьшается (см. таблицу 1). Такой характер зависимости объясняется некоторым замедлением диффузии водяных паров при дегидратации через слой уже дегидратированного материала, который при увеличении температуры претерпевает твердофазное уплотнение. Частично диффузия водяных паров через слой дегидратированного материала облегчается при образовании трещин в этом слое, которые появляются на частицах концентрата при высоких температурах.

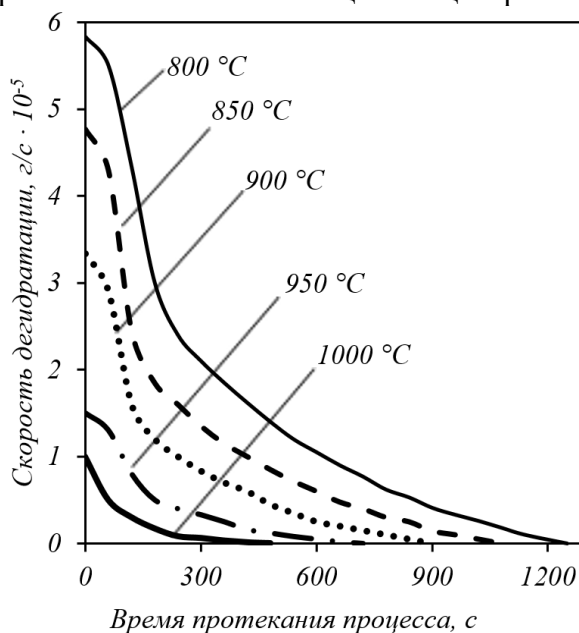


Рис. 2. Зависимость скорости высокотемпературной дегидратации лисаковского концентрата от времени протекания процесса при различных температурах

Для каждой температурной ступени рассчитали изменение степени высокотемпературной дегидратации во времени (доли единиц) как отношение массы удаленной гидратной влаги от начала температурной стадии до текущего времени процесса к общей массе выделившейся гидратной влаги на данной температурной ступени. На рисунке 3 представлены кривые изменения степени высокотемпературной дегидратации во времени при различных температурах. Как видно из этого рисунка при одинаковой длительности процесса с увеличением температуры степень высокотемпературной дегидратации возрастает, а при значении степени дегидратации 1,0 разложение фосфорсодержащего компонента завершается для каждой температурной ступени. Определение времени окончания дегидратации методом взвешивания массы был затруднен вследствие достижения предела точности электронных

весов. Поэтому длительность высокотемпературной дегидратации на различных температурных стадиях была определена следующим способом.

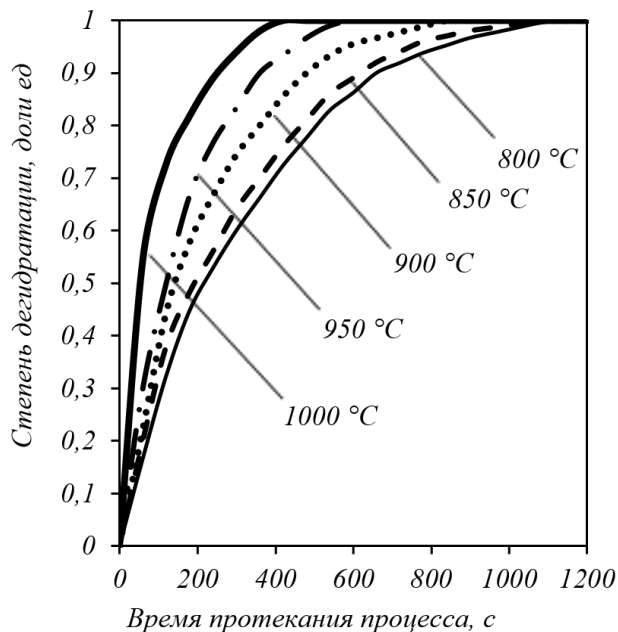


Рис. 3. Зависимость степени высокотемпературной дегидратации лисаковского концентрата от времени протекания процесса при различных температурах

Известно, что процессы дегидратации подчиняются закономерностям гетерогенных реакций, в которых образование реакционной зоны протекает очень быстро по сравнению со скоростью химической реакции и не лимитирует последнюю [20]. Для таких реакций скорость процесса монотонно уменьшается во времени, что и видно на рисунке 2. Поэтому для реакций дегидратации твердых сферических частиц лисаковского концентрата кинетика процесса подчиняется закону [20]

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_i \tau,$$

где α – степень высокотемпературной дегидратации, доли единицы; τ – время протекания процесса дегидратации, с; K_i – константа скорости высокотемпературной дегидратации, с^{-1} (в расчете на 1 г исходного материала).

На рисунке 4 представлена зависимость величины $A = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от времени протекания процесса высокотемпературной дегидратации τ при различных температурах. Как видно из рисунка 4 такие зависимости имеют линейный вид. Экстраполируя эти зависимости до значения $A = 1,0$ (при $\alpha = 1,0$), определены значения длительности (τ_i , с) дегидратации при разных температурах (см. таблицу 1). Из указанной таблицы следует, что с увеличением температуры от 800 до 1000 °C длительность процесса высокотемпературной дегидратации на данной температурной ступени монотонно уменьшается от 1250 до 420 с. Указанные времена для каждой температуры коррелируют с окончанием проявления эндотермических эффектов, зарегистрированных калориметрической системой прибора.

В таблице 2 приведены расчетные величины констант скорости высокотемпературной дегидратации K_i при различных температурах обжига. Как видно из этой таблицы константа скорости высокотемпературной дегидратации K_i уменьшается с возрастанием температуры обжига и подчиняется закону Аррениуса

$$K_i = K_0 \exp(-E/RT),$$

где K_0 – предэкспоненциальный коэффициент; E – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К.

Эта зависимость в полулогарифмических координатах изображена на рисунке 5 и имеет линейный вид. Из уравнения прямой, представленной на этом рисунке, рассчитали энергию активации процесса высокотемпературной дегидратации $E = 143,7$ кДж/моль и коэффициент $K_0 = 1,3$.

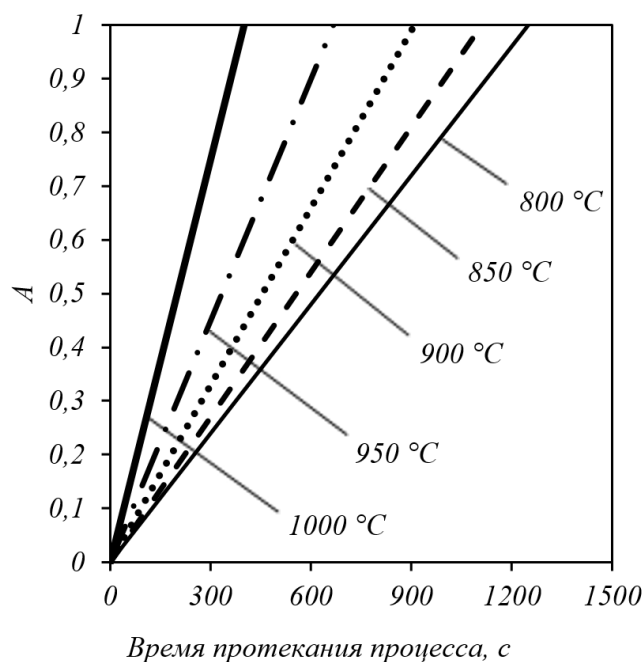


Рис. 4. Зависимость величины $A = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от времени протекания процесса высокотемпературной дегидратации при различных температурах

Таблица 2

Расчетные величины константы скорости высокотемпературной дегидратации

Температура обжига концентрата, °C	800	850	900	950	1000
Константа скорости высокотемпературной дегидратации, с ⁻¹	0,0025	0,0015	0,0011	0,0009	0,0008

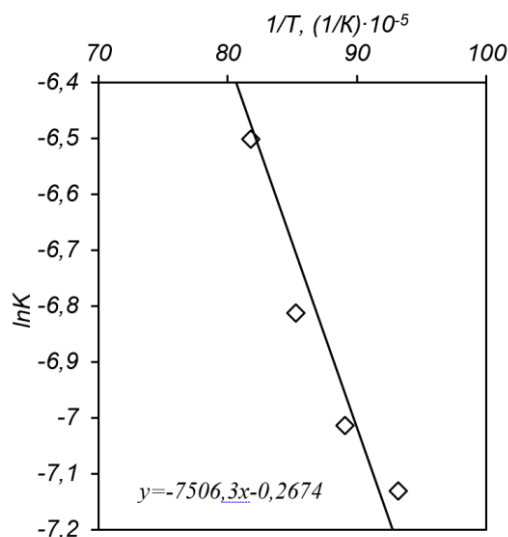


Рис. 5. Зависимость величины натурального логарифма константы скорости высокотемпературной дегидратации от обратного значения температуры концентрата

Выводы. Результаты исследований лисаковского гравитационно-магнитного концентрата термометрическим методом показали, что выделение высокотемпературной гидратной влаги из лисаковского концентрата происходит ступенчато. С ростом температуры прокаливания скорость высокотемпературной дегидратации уменьшается, что объясняется замедлением диффузии водяных паров при дегидратации через слой материала, который уплотняется при увеличении температуры.

Список использованных источников

1. Акатов А.И., Герасимов А.Г., Тациенко П.А. Обогащение бурых железняков Лисаковского месторождения на опытной обогатительной фабрике Сибэлектросталь // Обогащение руд. № 6, 1957. – С. 3–8.
2. Тациенко П.А., Долгих М.А. Обжигмагнитное обогащение руд Лисаковского месторождения // Обогащение полезных ископаемых. №21, 1977. –С. 44–48.
3. Епишин А.Ю., Карелин В.Г., Зайнуллин Л.А. Поведение фосфорсодержащего компонента при высокотемпературном обжиге лисаковского железорудного концентрата // Известия Вузов. Черная Metallургия. № 12, 2012. –С. 59–60.
4. Карелин В.Г., Зайнуллин Л.А., Епишин А.Ю., Артов Д.А. Комбинированная пирогидрометаллургическая технология обесфосфоривания бурого железняка лисаковского месторождения // Бюллетень «Черная металлургия». № 2, 2015. – С. 10–15.
5. Карелин В.Г., Зайнуллин Л.А., Епишин А.Ю., Артов Д.А. Особенности пирогидрометаллургической технологии обесфосфоривания бурого железняка лисаковского месторождения // Сталь. № 3, 2015. – С. 8–11.
6. Предварит. патент РК № 2002/0270.1. Способ обогащения оолитовых бурожелезняковых руд / Б.Л. Левинтов, О.А. Пчелинцева, В.М. Зейфман, Ю.В. Кабанов. Приоритет от 5 марта 2002. Бюл. изобр. 2003. № 3. Промышленная собственность Казахстана.
7. Предварит. патент РК № 2003/0525.1. Способ извлечения пустой породы и фосфора из железорудного сырья / М.П. Сингх, В.А. Найденов, Г. Кокал. Приоритет от 16 апреля 2003. Бюл. изобр. 2005. № 6. Промышленная собственность Казахстана.
8. Левинтов Б.Л., Мирко В.А., Пчелинцева О.А. Состояние и перспективы решения проблемы обесфосфоривания труднообъемлемого железорудного сырья Казахстана // Создание научных основ принципиально новых химических и металлургических технологий, адаптированных к сырьевой базе Казахстана. Алматы: Комплекс, 2003. – С. 137–142.
9. Пчелинцева О.А., Мажренова Н.Р., Левинтов Б.Л. О возможности радиационного стимулирования процесса обесфосфоривания лисаковских концентратов // КИМС. № 3, 2003. С. 57.
10. Левинтов Б.Л., Мирко В.А., Кантемиров М.Д., Климушкин А.Н., Найденов В.А., Бобир А.В. Особенности строения бурожелезняковых руд и их влияние на эффективность термохимического обогащения лисаковских концентратов // Сталь. № 8, 2007. – С. 8–11.
11. Патент 2413012 РФ. Способ очистки железосодержащего материала от мышьяка и фосфора / И.Г. Ковзун, З.Р. Ульберг, И.Т. Проценко и др. Приор. 16.11.2009.
12. Патент 2184158 РФ. Способ очистки железорудного концентрата от примеси фосфора / В.В. Беликов, В.Б. Огородов, А.О. Ядрышников и др. Приор. 23.05.2001.
13. Беликов В.В., Огородов В.Б., Ядрышников А.О., Михайловина Н.А., Обесфосфоривание бурожелезняковых руд и концентратов // Обогащение руд. № 3, 2003. – С. 8–12.
14. Naydyonov V.A. Experience of operation of Lisakovsk deposit of brown Iron Ore // International Seminar on Vision Mineral Development. Bhubaneswar, India, 2005. P. 83–87.
15. Карелин В.Г., Резвов Г.А. Особенности дегидратации лисаковских материалов // Сборник тезисов совещания «Проблемы обогащения и комплексной переработки фосфористых лисаковских руд». Темиртау, 1979. – С. 38–39.
16. Карелин В.Г., Резвов Г.А., Кузовникова Е.А. Кинетические особенности дегидратации лисаковского концентрата в кипящем слое // Металлургическая теплотехника. № 4, 1975. – С. 153–156.
17. Иванова В.П. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. Л.: Недра, 1974. – 399 с.
18. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. – 572 с.
19. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. – 456 с.
20. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. – 554 с.